

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平7-33340

(24) (44) 公告日 平成7年(1995)4月12日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 19/08				
C 0 7 B 39/00		B 7419-4H		
		41/12		
C 0 7 C 17/363				
		22/00		

請求項の数 2 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願昭63-22864	(71) 出願人	999999999 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	昭和63年(1988)2月4日	(72) 発明者	福岡 伸典 岡山県倉敷市瀬田3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
(65) 公開番号	特開平1-199922	(72) 発明者	東條 正弘 岡山県倉敷市瀬田3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
(43) 公開日	平成1年(1989)8月11日	審査官	西川 和子
		(56) 参考文献	特開 昭63-44536 (J P, A) 特開 昭63-54331 (J P, A)

(54) 【発明の名称】 カルボニル基をジフルオロメチレン基に変換する方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式



(R, R' は水素、脂肪族基、脂環族基、芳香脂肪族基、芳香族基を表わし、RとR'は同じであっても異っていてもよい。またRとR'はカルボニル基と環を構成する要素であってもよい。) で表わされるカルボニル化合物 (但し、無置換のシクロヘキサノンを除く) から、

一般式



で表わされるジフルオロメチレン基を有する化合物 (I

2

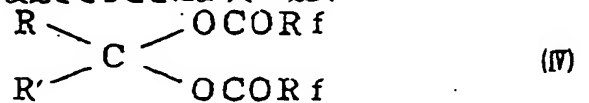
1) を製造するに当り、

a) カルボニル化合物 (1) に一般式



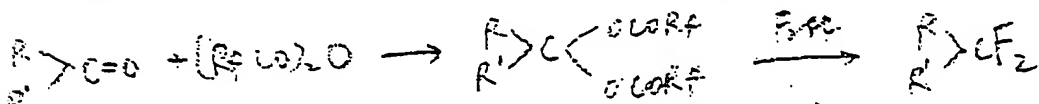
(Rfはパーフルオロアルキル基を表わす)

で表わされるパーフルオロアルキルカルボン酸無水物を反応させることにより、一般式



で表わされるパーフルオロアルキルカルボニロキシ基を含むアシラール化合物 (IV) を得るアシラール化工程、及び

b) 該アシラール化合物 (IV) にフッ化水素を反応させることにより、ジフルオロメチレン基を有する化合物



(2)

特公平7-33340

3

(II) とパーフルオロアルキルカルボン酸を得るフッ素化工程

を包含することを特徴とするカルボニル基をジフルオロメチレン基に変換する方法

【請求項2】フッ素化工程を酸触媒の存在下で行う特許請求の範囲第1項記載の方法

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明はカルボニル基をジフルオロメチレン基に変換する方法に関する。

【従来の技術及び問題点】

カルボニル基の酸素原子を2原子のフッ素で置換してジフルオロメチレン基を得る試みは従来から種々なされてきている。例えば、ホスゲンと同程度の猛毒性を有するガスである四フッ化イオウを用いる方法〔ジャーナル・オブ・オーガニク・ケミストリー (J. Org. Chem.)、36巻、818頁(1971)〕、六フッ化モリブデンを用いる方法〔テトラヘドロン (Tetrahedron)、27巻、3965頁(1971)〕、三フッ化(ジエチルアミノ)イオウを用いる方法〔ジャーナル・オブ・オーガニク・ケミストリー (J. Org. Chem.)、40巻、574頁(1975)〕などの、カルボニル基を直接フッ素化する試剤を用いる方法や、ケトン類をヒドラゾン誘導体とした後、過剰量のモノフッ化ヨウ素と反応させる方法〔ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ (J. Amer. Chem. Soc.)、109巻、896頁(1987)〕などが知られている。しかしながら、従来のこれらの方法にはいくつかの欠点があり工業的に実施する上では問題であった。例えば、四フッ化イオウを用いる方法では、その沸点が-40℃であり、しかも反応温度が一般的には100~200℃必要であるために、毒性の高いガスを高温・高圧下で反応させなければならない。しかも、この方法によるカルボニル基のジフルオロメチレン基への変換収率は、高いものでも70%程度で、一般的には30~60%の低いものである。さらに、原料である四フッ化イオウを製造するためには、通常、高価な高耐食性材料である Hastelloy C 製のオートクレーブ・ヘイオウとフッ化ナトリウムと塩素と仕込み、長時間高温(最終的には225~250℃)に保つて反応させた後に、反応混合物を低温で蒸留して精製する必要があり〔ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ (J. Amer. Chem. Soc.)、高価で面倒な方法である。また、六フッ化モリブデンを用いる方法は、三フッ化ホ*

4

* ヲ素を触媒として用いる必要がある上に、カルボニル基のジフルオロメチレン基への変換収率は高いものでも55%程度であり、一般的には17~40%の低いものである。三フッ化(ジエチルアミノ)イオウを用いる方法は、比較的温和な条件下で反応させることのできるフッ素化試剤であるが、このフッ素化試剤を製造するためには、四フッ化イオウと高価なジエチルアミノトリメチルシランとを反応させる必要があり、四フッ化イオウを用いる欠点はまぬがれない。

10 さらに、四フッ化イオウ、六フッ化モリブデンなどのカルボニル基を直接フッ素化する試剤を用いる反応では、これらのフッ素化試剤中に含まれるフッ素原子のうち、有効に利用できるものは、例えば反応式(A)及び(B)に示されるように、半分以上に過ぎないことも問題である。



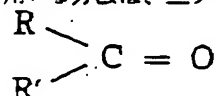
20 SOF_2 や MoOF_4 は、もはやカルボニル基のフッ素化能を有していないため、工業的にこれらの方法を実施するためには、 SOF_2 や MoOF_4 から SF_6 や MoF_6 を製造する複雑で高価で回収工程が必要である。

また、ケトン類をヒドラゾン誘導体とした後、モノフッ化ヨウ素と反応させる方法は、収率が20~75%とそれ程高いものではない上に、取扱いの困難なモノフッ化ヨウ素を、分子状フッ素とヨウ素から製造する必要がある。このように従来の方法では、種々の問題点があり、これらの方法を工業的に実施するのは実質的に困難であった。

【問題点を解決するための手段】

30 そこで本発明者らは、カルボニル基の酸素原子を2原子のフッ素で置換して、高収率・高選択率でジフルオロメチレン基を有する化合物を容易に製造できる方法を見出すべく鋭意研究を重ねた結果、シクロヘキサノンから1,1-ジフルオロシクロヘキサンを高収率・高選択率で製造できる方法として、シクロヘキサノンとトリフルオロ酢酸無水物から得られる1,1-ビス(トリフルオロアセトキシ)シクロヘキサンをフッ化水素と反応させる新規な方法を見出し、先に出願した(特願昭61-187814号、特願昭61-198103号)。

40 本発明は、この反応が無置換のシクロヘキサノンに何ら限定されないことを見出したものであり、先の出願を補充するものである。すなわち、本発明は、一般式



(1)

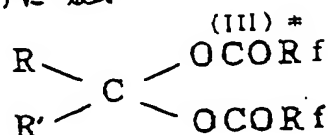
(R、R'は水素、脂肪族基、脂環族基、芳香脂肪族基、芳香族基を表わし、RとR'は同じであっても異つていてもよい。またRとR'はカルボニル基と環を構成※50

※する要素であつてもよい。)で表わされるカルボニル化合物(但し、無置換のシクロヘキサノンを除く)から、一般式

$$^5 \begin{array}{c} R \\ R' \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} CF_2$$

(B)

a) カルボニル化合物 (1) に一般式 $(RfCO)_2O$



(IV)

* (Rfはパーフルオロアルキル基を表わす)で表わされるパーフルオロアルキルカルボン酸無水物を反応させることにより、一般式

及び
b) 該アシラール化合物(IV)にフツ化水素を反応させることにより、ジフルオロメチレン基を有する化合物(II)とパーフルオロアルキルカルボン酸と得るフツ素
化工程

本発明で用いられるカルボニル化合物とは、一般式(1)

(但し、無置換のシクロヘキサノンを除く)。このようなカルボニル化合物としては例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルヘキシルケトン、メチルオクチルケトン、ジエチルケトン、エチルプロピルケトン、エチルブチルケトン、エチルヘキシルケトン、ジプロピルケトン、プロピルブチルケトン、プロピルヘキシルケトン、ジブチルケトン、ブチルヘキシルケトン、ジペンチルケトン、ジヘキシルケトンなどのジアルキルケトン類(各異性体を含む)；アセトフェノン、プロピオフェノン、ブチロフェノンなどの脂肪族-芳香族混合ケトン類；ベンジルメチルケトン、ベンジルエチルケトン、ベンジルプロピルケトン、フェネチルメチルケトンなどの脂肪族-芳香脂族混合ケトン類；シクロペンチルメチルケトン、シクロペンチルエチルケトン、シクロヘキシルメチルケトン、シクロヘキシルエチルケトンなどの脂肪族-脂環族混合ケトン類；ジシクロペンチルケトン、ジシクロヘキシルケトンなどの脂環族ケトン類；ジベンジルケトン、ベンジル(フェニルエチル)ケトンなどの芳香脂族ケトン類；ベンゾフェノン、ナフトフェノン、ジナフチルケトンなどの芳香族ケトン類；シクロブタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどの環状ケトン類；さらにはメチルシクロヘキサノン、フェニルシクロヘキサノン、プロピルシクロヘキサノンなどの各種置換シクロヘキサノン類や、ケトン基を有する各種ステロイド類及び各種テルペノイド類、インダノン類、テトラロン類などの各種環状

※ケトン類などのケトン類、及び、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ペンチルアルデヒド、カブロンアルデヒドなどの脂肪族アルデヒド類；フェニルアセトアルデヒド、フェニルプロピオンアルデヒドなどの芳香脂肪族アルデヒド類；シクロプロピルアルデヒド、シクロブチルアルデヒド、シクロペンチルアルデヒド、シクロヘキシルアルデヒドなどの脂環族アルデヒド類；ベンズアルデヒド、ナフチルアルデヒドなどの芳香族アルデヒド類などが用いられる。なお、これらのケトン類及びアルデヒド類において、反応に悪影響を及ぼさない置換基、例えば低級脂肪族基、芳香族基、脂環族基、シアノ基などが置換されているものであつてもよい。

また、本発明のアシラール化工程で用いられるパーフルオロアルキルカルボン酸無水物とは、一般式(III)で表わされる化合物であつて、より具体的には、トリフルオロ酢酸、パーフルオロプロピオン酸、パーフルオロ酪酸、パーフルオロバレリン酸、パーフルオロカプロン酸、パーフルオロヘプタノン酸、パーフルオロカプリル酸、パーフルオロカプリン酸などのパーフルオロアルキルモノカルボン酸の無水物、及びパーフルオロ無水コハク酸、パーフルオロ無水グルタル酸などの環状酸無水物などがあげられる。これらのパーフルオロアルキルカルボン酸無水物の中で、トリフルオロ酢酸無水物が特に好ましい。

また、本発明のフツ素化工程において使用されるフツ化水素とは、フツ化水素を含有するものであればどのような組成のものでよい。通常はフツ化水素あるいはフツ化水素とアミンの混合物が用いられ、好ましくは無水フツ化水素あるいは無水フツ化水素とアミンの混合物が用いられる。

フッ素化工程において使用されるフッ化水素は通常水含有量が10重量%以下、好ましくは3重量%以下、さらに好ましくは1重量%以下のものが使用される。

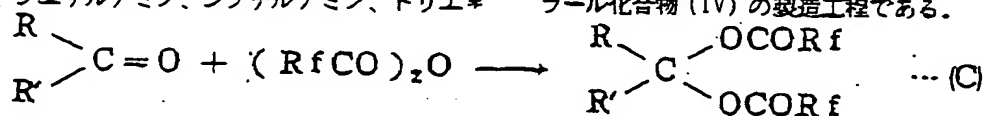
フツ素化工程でフツ化水素と混合して用いることのできるアミンとしてはメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、シクロヘキシルアミン等の脂肪族一級アミン類；ジメチルアミ

(4)

特公平7-33340

7

ン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、モルホリン、ピペリジン、ピペラジン、ジシクロヘキシルアミン等の脂肪族二級アミン類；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリシクロヘキシルアミン、1,4-ジアザビシクロ〔2,2,2〕オクタン（DABC 0）等の脂肪族三級アミン；アニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン等の芳香族アミン類；ピリジン、2-ピコリン、3-ピコリン、4-ピコリン、キノリン、メチルキノリン類、メラミン等の含窒素芳香族化合物などがあげられる。特にブチルアミン、シクロヘキシルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、トリエ*



(I)

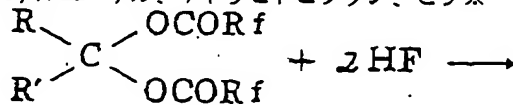
(II)

(IV)

このアシラール化反応は通常、無触媒で実施されるが、酸触媒を用いて行うこともできる。このような酸触媒としては、用いるパーフルオロアルキルカルボン酸無水物と同じパーフルオロアルキル基を有するカルボン酸（RfCOOH）、トリクロロ酢酸等のカルボン酸類；三フッ化ホウ素等のルイス酸類；パラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等の有機スルホン酸類、硫酸等の鉱酸類、パーフルオロアルキルスルホン酸基を有する陽イオン交換体類などがあげられる。

アシラール化工程におけるカルボニル化合物（II）とパーフルオロアルキルカルボン酸無水物（または）との使用量比は別に制限はないが、カルボニル基に対して酸無水物基が、通常0.01～100倍モル、好ましくは0.1～50倍モルとなるような割合で実施される。

本アシラール化工程は無溶媒で行なうこともできるが、反応に悪影響を及ぼさない溶媒を用いることもできる。例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ビフ*



(IV)

(II)

フッ素化工程では上式に示すように目的とするジフルオロメチレン基を有する化合物（II）を生成するとともにパーフルオロアルキルカルボン酸を副生するが、これらの化合物は通常、蒸留等の簡単な分離操作により精製することができる。

フッ素化工程において使用されるフッ化水素の量は特に限定されないが、アシラール化合物（IV）に対して、通常0.1～2,000倍モル、好ましくは2～1,000倍モルであ *

8

*チルアミン、トリブチルアミン、アニリン、ピリジン、ピコリン類、メラミンが好ましく用いられる。

フッ素化工程において使用することのできるフッ化水素-アミン混合物とは前述のフッ化水素とアミンを混合したものを指すが、その組成はアミンに対するフッ化水素分子のモル比で表わして、通常0.1～100、好ましくは1～50のものが用いられる。

本発明におけるアシラール化工程は、反応式（C）で示されるように、カルボニル化合物（I）にパーフルオロアルキルカルボン酸無水物（III）を反応させることによるパーフルオロアルキルカルボニロキシ基を含むアシラール化合物（IV）の製造工程である。

※エニルエーテルなどのエーテル類；二硫化炭素；塩化メ

20 チレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素類；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ブロモベンゼン、クロロナフタレンなどのハロゲン化芳香族炭化水素類；ニトロベンゼン、ニトロトルエン、ニトロメタンなどのニトロ化合物類；ヘキサン等の脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン等の脂環式炭化水素類などが使用される。

アシラール化工程を行なう場合の反応温度及び反応時間は原料の量比や、溶媒の有無によつて異なるが、通常40～250℃、5分～500時間であり、好ましくは0～150℃、10分～200時間である。

本発明におけるフッ素化工程は反応式（D）で示されるように、パーフルオロアルキルカルボニロキシ基を含むアシラール化合物（IV）にフッ化水素を反応させることによるジフルオロメチレン基を有する化合物（II）の製造工程である。

★る。

フッ素化工程においては反応速度を上げる目的で酸を触媒として添加することも好ましい方法である。このような酸としては、ギ酸、フルオロ酢酸、ジフルオロ酢酸、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸等のカルボン酸類；トリフルオロ酢酸、パーフルオロアブオン酸等のパーフルオロアルキルカルボン酸類；メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、トリクロロメタン

スルホン酸、パラトルエンスルホン酸等のスルホン酸類；塩酸、硫酸等の鉱酸類；酸フッ化ホウ素、塩化アルミニウム、フッ化アルミニウム、三塩化チタン、四塩化チタン、三塩化鉄、三フッ化鉄等のルイス酸類；パーフルオロアルキルスルホン酸基を有する陽イオン交換体類などがあげられる。フッ素化工程では反応が進行するに従ってパーフルオロアルキルカルボン酸が副生してくるため、これと同じパーフルオロアルキルカルボン酸を触媒として用いることは、酸触媒としての特別な分離が不要であるため、特に好ましい。また副生してくるパーフルオロアルキルカルボン酸も触媒として作用するため、添加する酸触媒の量も少なくてよい。

フッ素化工程において酸触媒を添加する場合、その量は使用する酸触媒の酸性度によっても変わるが、パーフルオロアルキルカルボニロキシ基を含むアシラール化合物(IV)に対して、酸基として、通常0.0001～1倍モル、好ましくは0.001～0.1倍モルである。

フッ素化工程においてはまたフッ化セシウム、フッ化ルビジウム、フッ化カリウム、フッ化ナトリウム等の金属フッ化物を添加することもできる。

フッ素化工程は無溶媒で行なうこともできるが、反応に悪影響を及ぼさない溶媒を用いることもできる。例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ビフェニルエーテルなどのエーテル類；塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、フロン類などのハロゲン化炭化水素類；クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化芳香族炭化水素類；ヘキサン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；シクロヘキサン等の脂環式炭化水素類などが使用される。

フッ素化工程を行なう場合の反応温度及び反応時間は用いる原料とフッ化水素の量比、触媒の有無及び種類、溶媒の有無などにより異なるが、通常-76℃～150℃、5分～100時間であり、好ましくは-40℃～100℃、5分～50時間である。

フッ素化工程において副生してくるパーフルオロアルキルカルボン酸は、脱水剤を反応させることにより、容易にパーフルオロアルキルカルボン酸無水物が再生できるので、このようにして再生したパーフルオロアルキルカルボン酸無水物をアシラール工程に循環再使用することは好ましい方法である。このような効果を有する脱水剤としては、例えば無水酢酸、ジシクロヘキシルカルボジイミド、メトキシアセチレン、五酸化リン、三酸化イオウなどがあげられる。五酸化リン及び三酸化イオウの場合は、それぞれリン酸及び硫酸として回収することができるために特に好ましい。

本発明の方法を実施するに当り、アシラール化工程及びフッ素化工程のいずれの工程も、回分式あるいは連続式で行うことができる。

また反応圧力も減圧、常圧、加圧のいずれでもよいが、通常は常圧で反応させることができ、好ましい方法である。

〔発明の効果〕

本発明の方法により、カルボニル基の酸素原子を2原子のフッ素で置換して、ジフルオロメチレン基を有する化合物を高収率、高選択率で容易に製造することができる。

〔実施例〕

- 10 以下に実施例によつて、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

実施例1

a) アシラール化工程

シクロペンタノン4.2g (0.05モル) とトリフルオロ酢酸無水物5.2g (0.12モル) とを、予め系内と窒素置換した反応器に入れ、25℃で3時間攪拌した後、25℃で72時間静置した。未反応のトリフルオロ酢酸無水物を留去した後の反応混合物を蒸留することにより、1,1-ビス(トリフルオロアセトキシ)シクロペンタン14.5g (収率98.6%) が得られた。

b) フッ素化工程

予め系内を窒素置換した反応器へ無水フッ化水素-ヒリジン混合物(フッ化水素含量70重量%) 60.0g (フッ化水素を2.1モル含有) を入れ、-30℃まで冷却した後、攪拌しながら1,1-ビス(トリフルオロアセトキシ)シクロペンタン14.5g とトリフルオロ酢酸0.2g を添加した。攪拌を行ないつつ反応温度を-30℃に2時間保つた後、徐々に加温することにより1時間で20℃まで昇温し、さらに20℃に2時間保つた。反応混合物を精留することにより、トリフルオロ酢酸11.1g と、1,1-ジフルオロシクロペンタン5.12g が得られた。このことはシクロペンタノン基準で、1,1-ジフルオロシクロペンタンが96.6%の収率で得られたことを示している。

実施例2

シクロペンタノンの代りにシクロヘプタノン5.6g (0.05モル) を用いる以外は、実施例1と全く同様の方法により、トリフルオロ酢酸無水物によるアシラール化反応及び、無水フッ化水素-ヒリジン混合物を用いるフッ素化反応を行つた結果、1,1-ジフルオロシクロヘプタノンが、シクロヘプタノン基準で収率92%、選択率97%で得られた。

実施例3

シクロペンタノンの代りにジ-n-プロピルケトン5.7g (0.05モル) を用いる以外は、実施例1と全く同様の方法により、アシラール化工程及びフッ素化工程を行つた結果、4,4'-ジフルオロ-n-ヘプタンが、ジ-n-プロピルケトン基準で収率93%、選択率96%で得られた。

50 実施例4

(6)

特公平7-33340

11

シクロペンタノンの代りに、アセトフェノン6.0g (0.05モル)を用い、アシラール化反応温度を35℃にする以外は、実施例1と同様な方法により、アシラール化工程及びフッ素化工程を行つた結果、 α 、 α -ジフルオロエチルベンゼンが収率90%、選択率92%で得られた。

実施例5

シクロペンタノンの代りに、ベンゾフェノン9.1g (0.05モル)を用い、トリフルオロ酢酸無水物126g (0.6モル)を用いて、実施例4と同様な方法によりアシラール化反応を行つた。反応後、未反応のトリフルオロ酢酸無水物を留去し、これを-30℃に冷却した無水フッ化水素-ヒリジン混合物(フッ化水素含量70重量%) 60.0g中に添加した。トリフルオロ酢酸0.1gを触媒として添加し、撹拌しながら、-30℃に1時間保つた後、徐々に加温することにより1時間で20℃まで昇温し、さらに20℃で5時間反応させた結果、ジフェニルジフルオロメタンが収率80%、選択率88%で得られた。

実施例6

シクロペンタノンの代りに4-メチルシクロヘキサノン56g (0.5モル)を用いる以外は、実施例1と同様な方法を行つた結果、1,1-ジフルオロ-4-メチルシクロヘキサノンが収率94%、選択率96%で得られた。

実施例7

トリフルオロ酢酸無水物の代りにパーフルオロアロピオン酸無水物30gを用いる以外は実施例1と同様な方法を行つた結果、1,1-ジフルオロシクロペンタンが収率95%、選択率97%で得られた。

実施例8

12

フッ素化工程でトリフルオロ酢酸を添加せずに20℃での反応時間を4時間にする以外は実施例1と全く同様な反応を行つた結果、1,1-ジフルオロシクロペンタンが収率93.5%で得られた。

実施例9

シクロペンタノンの代りにベンジルメチルケトン6.7g (0.05モル)を用いる以外は実施例1と同様な方法を行つた結果、1-フェニル-2,2-ジフルオロプロパンが収率90%で得られた。

10 実施例10

シクロペンタノンの代りにシクロヘキシルメチルケトン6.3g (0.05モル)を用いる以外は実施例1と同様な方法を行つた結果、1-シクロヘキシル-1,1-ジフルオロエタンが収率92%で得られた。

実施例11

シクロペンタノンの代りにカブロンアルデヒド5gを用いる以外は実施例1と同様な方法を行つた結果、1,1-ジフルオロ- α -ヘキサンが収率90%で得られた。

実施例12

20 シクロペンタノンの代りにベンズアルデヒド5.3gを用いる以外は実施例1と同様な方法を行つた結果、ジフルオロメチルベンゼンが収率85%で得られた。

実施例13

シクロペンタノンの代りにシクロヘキシルアルデヒド5.6gを用いる以外は実施例1と同様な方法を行つた結果、ジフルオロメチルシクロヘキサンが収率92%で得られた。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

C07C 22/08
23/08
23/10
23/14
67/00
69/63

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所